

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Patentschrift**  
(10) **DE 101 47 927 C 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 G 73/22**  
C 09 D 5/25

DE 101 47 927 C 1

(21) Aktenzeichen: 101 47 927.1-44  
(22) Anmeldetag: 28. 9. 2001  
(43) Offenlegungstag: -  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 6. 3. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:  
Infineon Technologies AG, 81669 München, DE

(74) Vertreter:  
Müller - Hoffmann & Partner Patentanwälte, 81667  
München

(72) Erfinder:  
Walter, Andreas, Dr., 91349 Egloffstein, DE; Sezi,  
Recai, Dr., 91341 Röttenbach, DE; Lowack, Klaus,  
Dr., 91054 Erlangen, DE; Maltenberger, Anna, 91359  
Leutenbach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
WO 97 10 193 A1

(54) Poly-o-hydroxyamide, Polybenzoxazole, elektronisches Bauteil sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft neue Poly-o-hydroxyamide und  
aus diesen erhältliche Polybenzoxazole. Die Poly-o-hy-  
droxyamide weisen ein gutes Füllverhalten für Gräben  
mit einer Breite von unter 100 nm und einem Aspektver-  
hältnis von mehr als 4 auf. Ferner eignen sich die erfin-  
dungsgemäßen Polybenzoxazole sehr gut für das Damas-  
cene-Verfahren.

DE 101 47 927 C 1

# DE 101 47 927 C 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Poly-o-hydroxyamide, ein Verfahren zu deren Herstellung, Polybenzoxazole sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, ein elektronisches Bauteil, welches die Polybenzoxazole als Dielektrikum enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger elektronischer Bauteile.

[0002] Um ein durch kapazitive Kopplung verursachtes Übersprechen von Signalen zu vermeiden, werden in Mikrochips benachbarte Leiterbahnen durch ein zwischen den Leiterbahnen angeordnetes Dielektrikum voneinander isoliert. Verbindungen, die als Dielektrikum eingesetzt werden sollen, müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. So hängt die Signallaufzeit in Mikrochips sowohl vom Material der Leiterbahn ab, wie auch vom Dielektrikum, das zwischen den Leiterbahnen angeordnet ist. Je geringer die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ist, um so geringer ist auch die Signallaufzeit. Die bisher verwendeten Dielektrika auf der Basis von Siliziumdioxid besitzen eine Dielektrizitätskonstante von ca. 4. Diese Materialien werden nach und nach durch organische Dielektrika ersetzt, die eine deutlich niedrigere Dielektrizitätskonstante aufweisen. Die Dielektrizitätskonstante dieser Materialien liegt meist unterhalb von 3.

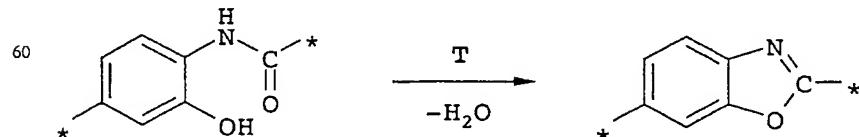
[0003] Mit zunehmender Integrationsdichte der Bauelemente auf dem Mikrochip nimmt die Breite der Leiterbahnen bzw. der zwischen den Leiterbahnen angeordneten Gräben ab, während das Aspektverhältnis, das heißt das Verhältnis von Strukturhöhe zu Strukturbreite, zunimmt. Bei den derzeit in der Entwicklung befindlichen Speicherchips liegt die Breite der Gräben in der Größenordnung von 100 nm bis 400 nm, während die Aspektverhältnisse weit über 4 liegen können. Um diese Gräben ausfüllen zu können, müssen die als Dielektrikum verwendeten Materialien daher neben einer guten Isolierwirkung auch sehr gute Fülligenschaften zeigen. Um während der Herstellung des Mikrochips, in der hohe thermische und mechanische Belastungen auftreten können, ein Ablösen des Dielektrikums aus den Gräben zu vermeiden, muss das Dielektrikum außerdem sowohl an den Seitenwänden der Gräben, wie auch auf dem Untergrund sehr gut haften. Werden Dielektrika auf der Basis organischen Polymere verwendet, müssen diese auch eine hohe Temperaturstabilität aufweisen, um eine Zersetzung der Polymere während der Herstellung des Mikrochips zu vermeiden. Weiter müssen die Dielektrika gegenüber Prozesschemikalien, wie Lösungsmitteln, Stripper, Basen, Säuren oder aggressiven Gasen stabil sein. Weitere Anforderungen sind gute Löslichkeit und eine ausreichende Lagerstabilität der Vorstufen.

[0004] In den gegenwärtig gebräuchlichen Mikrochips bestehen die Leiterbahnen bevorzugt aus Aluminium, AlCu oder AlCuSi. Mit zunehmender Integrationsdichte der Speicherchips geht man wegen seines im Vergleich zu Aluminium geringeren elektrischen Widerstandes auf Kupfer als Leiterbahnmaterial über. Kupfer erlaubt kürzere Signallaufzeiten und damit eine Verringerung des Leiterbahnquerschnittes. Im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen Techniken, bei denen das Dielektrikum in die Gräben zwischen den Leiterbahnen eingefüllt wird, strukturiert man in der Kupfer-Damascene-Technik zuerst das Dielektrikum. Die dabei entstehenden Gräben werden zunächst mit einer sehr dünnen Barriere beschichtet, die beispielsweise aus Titan, Titannitrid, Tantalnitrid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Siliciumcarbonitrid besteht. Anschließend werden die Gräben zunächst mit Kupfer gefüllt und daraufhin überschüssiges Kupfer mechanisch abgeschliffen. Auch hierbei ist wichtig, dass sich das Dielektrikum während des mechanischen Schleifprozesses nicht vom Untergrund ablöst. Ferner darf sich während des Schleifens das Kupfer bzw. die Barriere nicht vom Dielektrikum lösen. Die aneinander angrenzenden Seitenwände von Dielektrikum und Barriere bzw. Kupferbahn müssen daher sehr gut aneinander haften, um der mechanischen Belastung des Schleifprozesses widerstehen zu können.

[0005] In der WO 97/10193 werden Polymere beschrieben, die sich als Dielektrikum für eine Isolation von Leiterbahnen in Mikrochips eignen. Diese Polymere werden aus aromatischen Verbindungen erhalten, welche eine Ethinylgruppe als Substituenten tragen. Diese Verbindungen zeigen jedoch eine sehr mäßige Haftung auf Materialien, wie sie in der Mikroelektronik verwendet werden. Weiterhin können metallische Katalysatoren, wie zum Beispiel Palladium, die bei der Herstellung dieser Polymere verwendet werden, nicht restlos aus dem Polymer entfernt werden, was deren Anwendung in der Mikroelektronik beeinträchtigt. Diese Polymere lassen sich mit Metallen dotieren. Kommen die Polymere daher im Mikrochip mit Metallen in Kontakt, diffundieren diese in das Polymer ein, weshalb sich deren elektrische Isolierigenschaften verschlechtern. Diese Polymere werden vorzugsweise in Form von oligomeren Vorstufen auf das Substrat aufgetragen und erst anschließend polymerisiert. Dadurch können während der Aushärtung des Materials Spannungen im Mikrochip auftreten, welche zu einer Fehlerbildung führen.

[0006] Polybenzoxazole (PBO) sind Polymere, die eine sehr hohe Wärmebeständigkeit aufweisen. Diese Substanzen werden bereits zur Herstellung von Schutz- und Isolierschichten verwendet. Polybenzoxazole können durch Zyklisierung aus Poly-o-hydroxyamiden hergestellt werden. Die Poly-o-hydroxyamide zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie gute Filmbildungseigenschaften. Sie lassen sich mittels Schleudertechnik einfach auf elektronische Bauteile aufbringen. Nach einer Temperaturbehandlung, bei welcher das Poly-o-hydroxyamid zum Polybenzoxazol zyklisiert wird, erhält man ein Polymer, das die gewünschten Eigenschaften aufweist. Polybenzoxazole lassen sich auch direkt in ihrer zyklisierten Form verarbeiten. In der Regel bestehen jedoch Schwierigkeiten mit der Löslichkeit des Polymers. Bausteine für Poly-o-hydroxyamide werden beispielsweise in der DE 100 11 608 beschrieben.

[0007] Der bei der Zyklisierung von Poly-o-hydroxyamide zu Polybenzoxazolen ablaufende Mechanismus ist im Folgenden schematisch dargestellt:

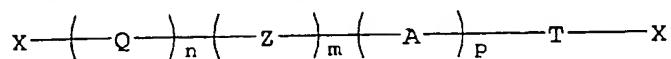


[0008] Beim Erhitzen zyklisiert das o-Hydroxyamid zum Oxazol, wobei Wasser freigesetzt wird.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, welche sich leicht auf elektronische Bauteile auftragen lassen und die nach ihrer Zyklisierung neben einer guten elektrischen Isolierwirkung und ausreichender Temperaturstabilität auch sehr gute Haft- und Fülligenschaften zeigen.

DE 101 47 927 C 1

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Poly-o-hydroxyamid der Formel I:

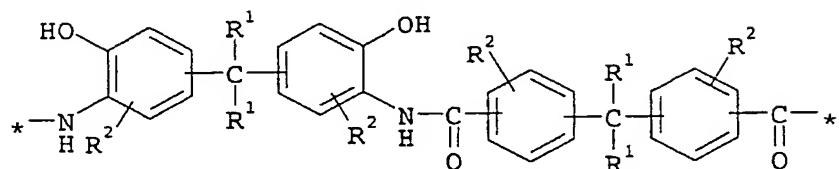


5

FORMEL I

wobei bedeutet:

Q:

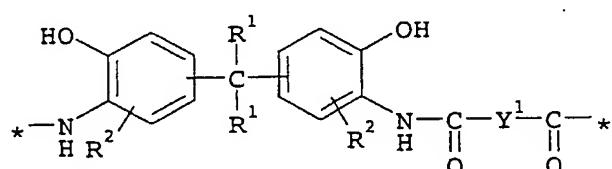


10

15

20

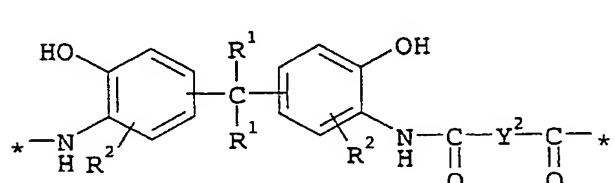
Z:



25

30

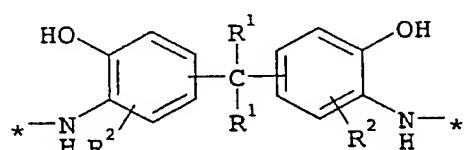
A:



35

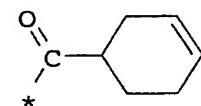
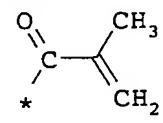
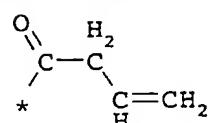
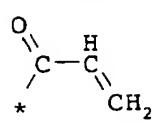
40

T:



50

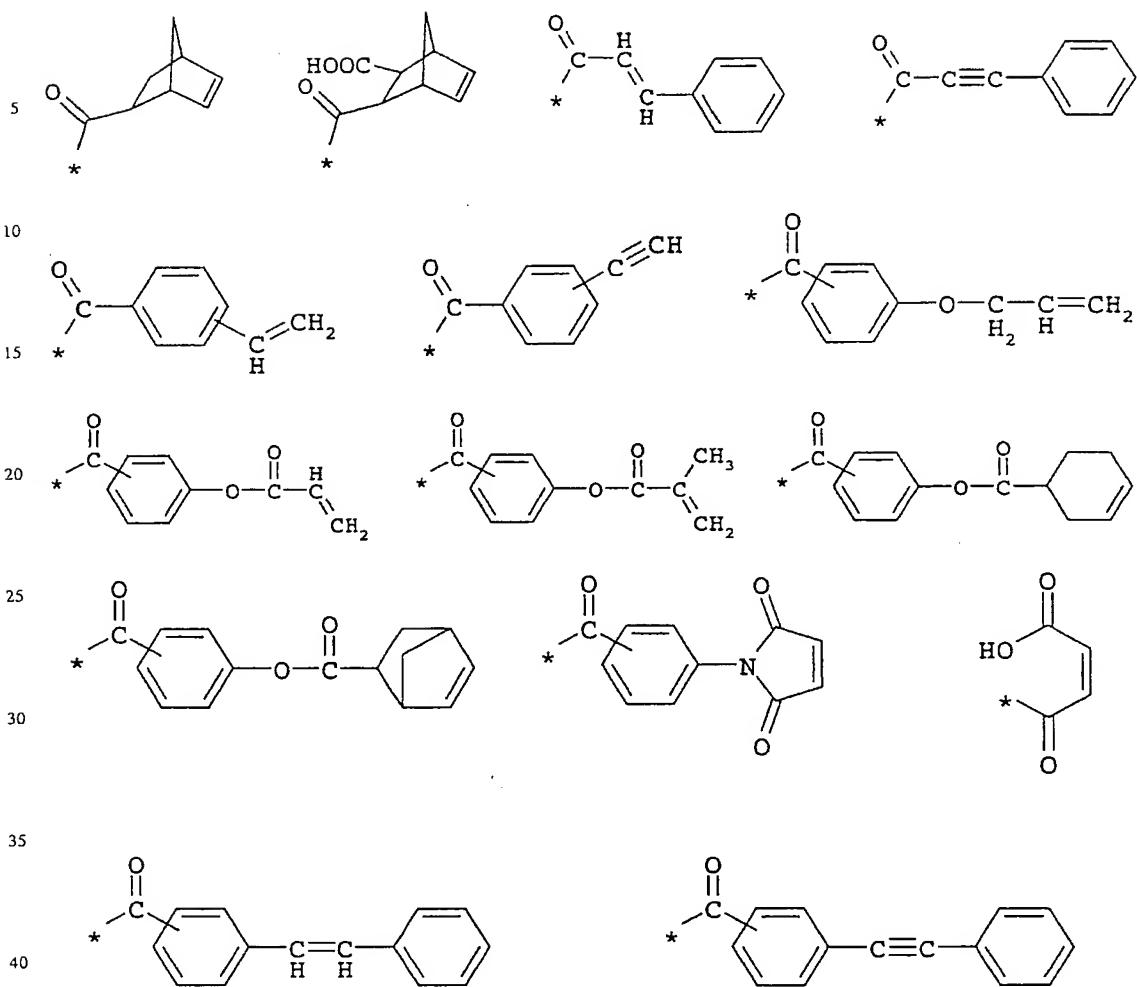
X: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



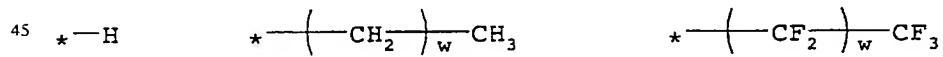
55

60

DE 101 47 927 C 1

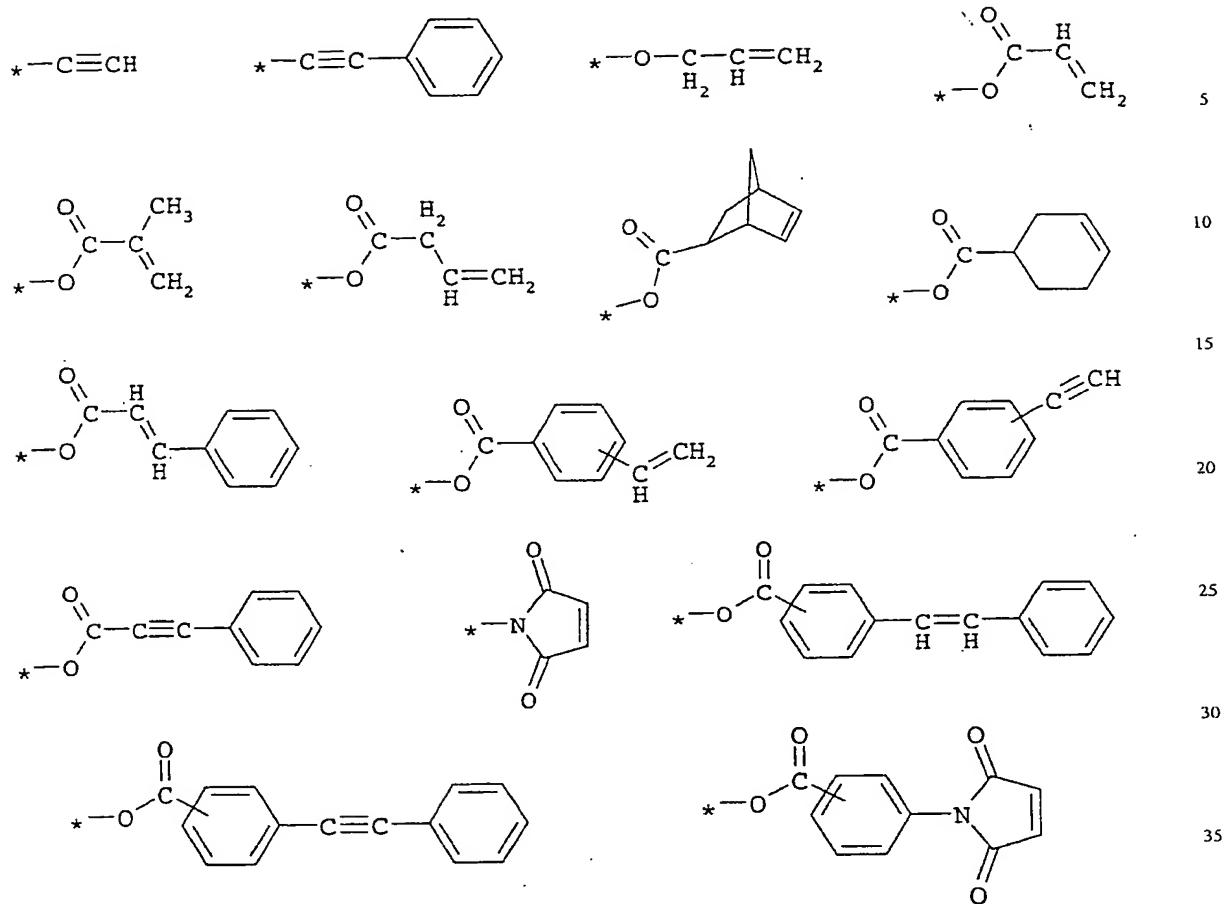


R<sup>1</sup>: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



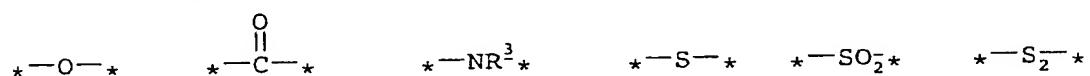
R<sup>2</sup>: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus einem Wasserstoffatom, einem Trifluormethylrest, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

DE 101 47 927 C 1



R<sup>3</sup>: ein Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen;

R<sup>4</sup>: einen zweibindigen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



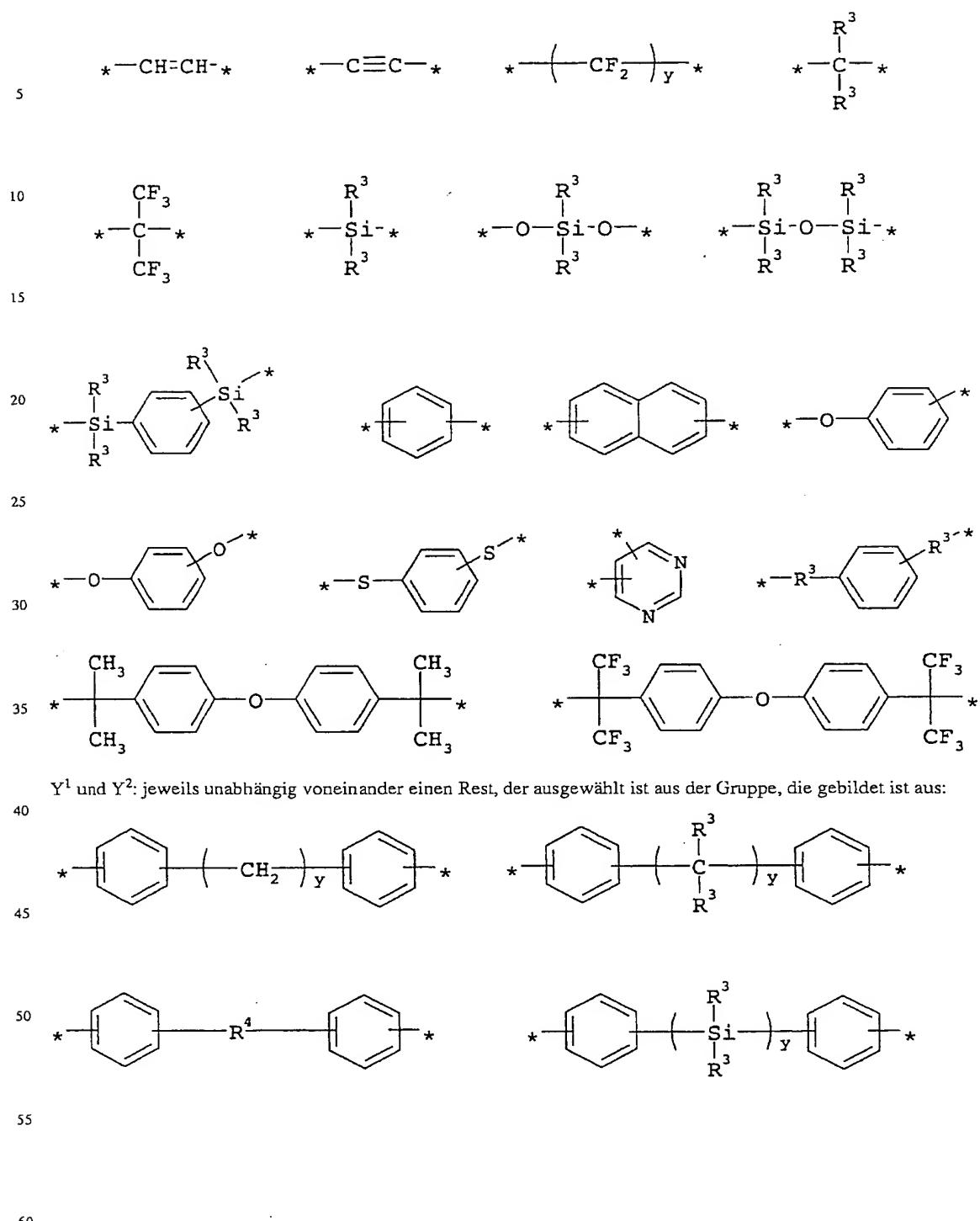
45

50

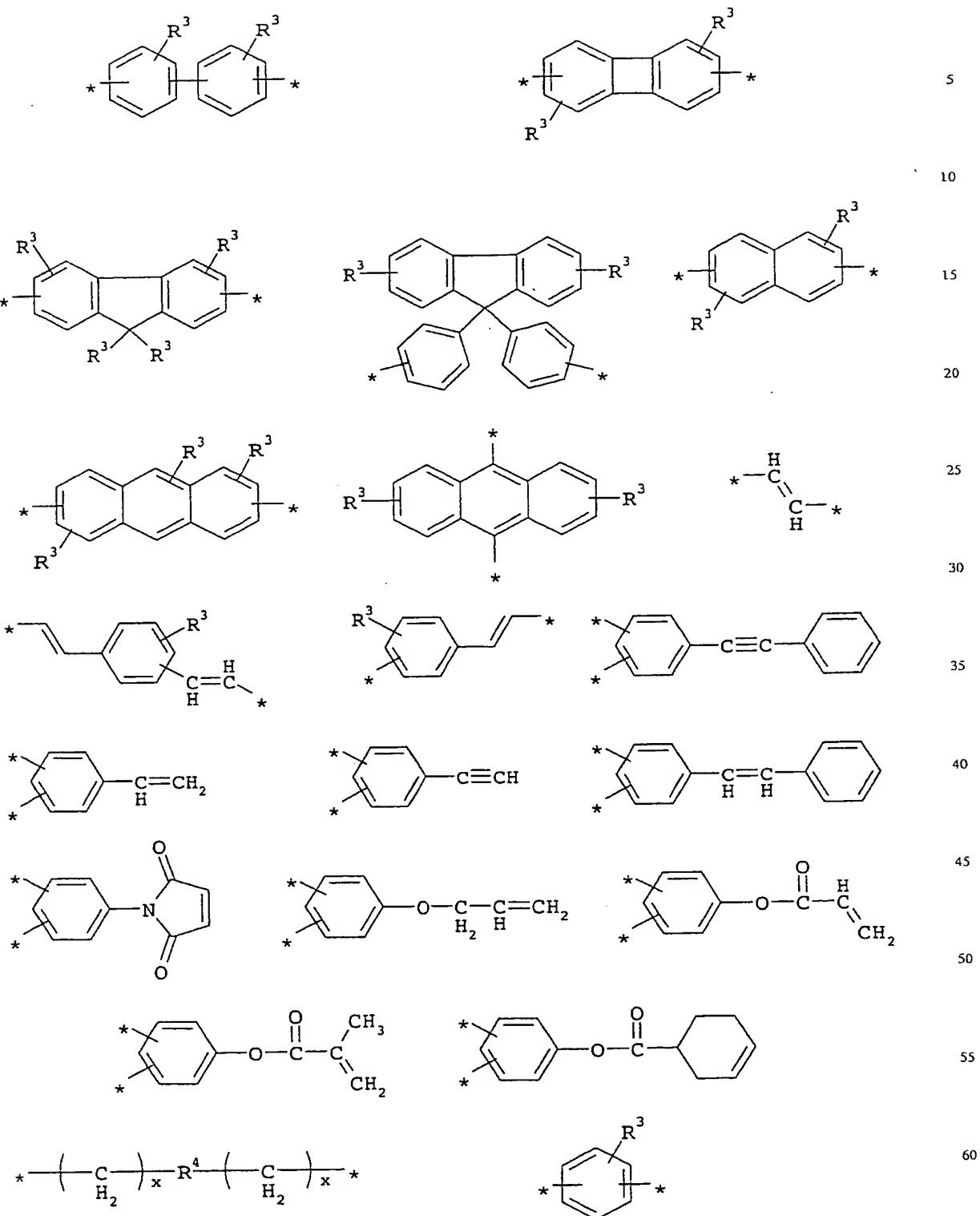
55

60

65



DE 101 47 927 C 1



wobei wenn  $R^4 = -CH_2-$ ,  $x = 0-10$ , und weiter bedeutet:

n: eine ganze Zahl zwischen 1 und 100;

m: eine ganze Zahl zwischen 1 und 100;

p: eine ganze Zahl zwischen 0 und 50;

DE 101 47 927 C 1

x: eine ganze Zahl zwischen 1 und 10;

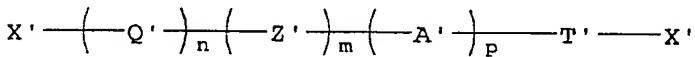
y: eine ganze Zahl zwischen 1 und 10;

w: eine ganze Zahl zwischen 0 und 10.

[0011] Bevorzugt ist R<sup>1</sup> ein Trifluormethylrest.

[0012] Die erfindungsgemäßen Polymere sind in vielen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Als Lösungsmittel können beispielsweise Aceton, Cyclohexanon, Diethylen glykolmono- bzw. -diethylether, N-Methylpyrrolidon,  $\gamma$ -Butyrolacton Ethyllactat, Methoxypropylacetat, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester sowie Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden. Die Lösungen lassen sich durch Schleuder-, Sprüh- oder Tauchverfahren sehr gut auf Oberflächen elektronischer Bauelemente auftragen und zeigen eine sehr gute Filmqualität. Auch Gräben mit einer Breite von weniger als 100 nm und einem Aspektverhältnis von größer 4 lassen sich ohne Schwierigkeiten auffüllen. Die erfindungsgemäßen Poly-o-hydroxyamide lassen sich durch Erhitzen auf Temperaturen von 200 bis 500°C zyklisieren. Dabei treten trotz der Abspaltung von Wasser während der Zyklisierung keine Defektstellen wie Blasen oder Risse in gefüllten Gräben auf. Die bei der Zyklisierung erhaltenen Polybenzoxazole weisen eine Dielektrizitätskonstante k von weniger als 2,6 auf. Die Polymere zeigen eine hohe Temperaturstabilität und eine hohe Beständigkeit gegenüber Prozesschemikalien, wie Lösungsmitteln, Stripper, Basen, Säuren oder aggressiven Gasen.

[0013] Gegenstand der Erfindung sind daher auch Polybenzoxazole der Formel II:



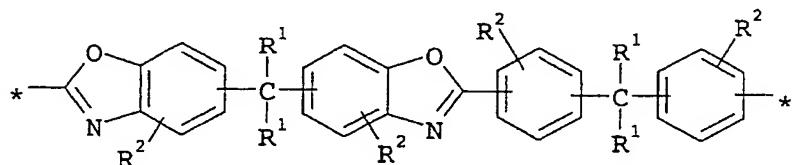
20

FORMEL II

wobei bedeutet:

25 Q':

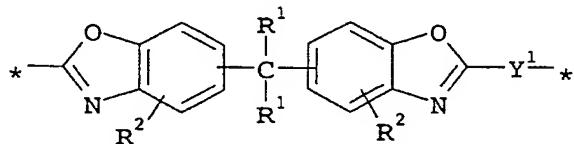
30



35

Z':

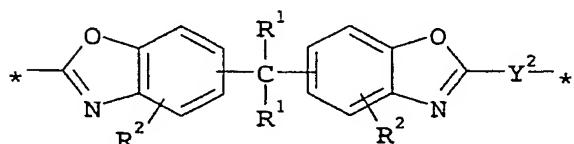
40



45

50 A':

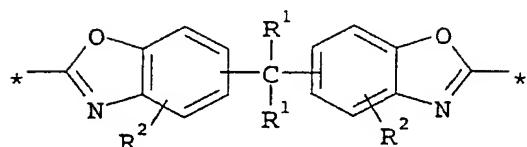
55



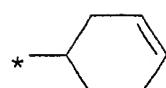
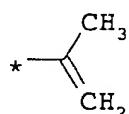
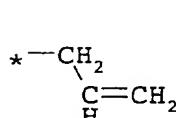
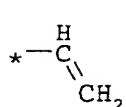
60

65

T' :



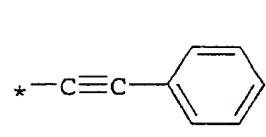
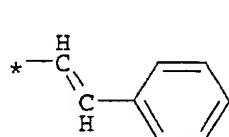
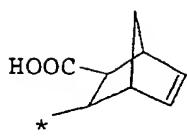
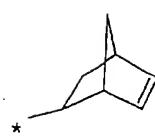
X' :



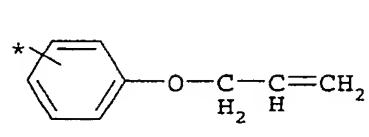
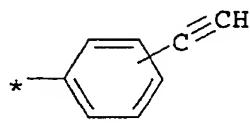
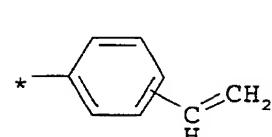
10

15

20

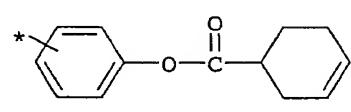
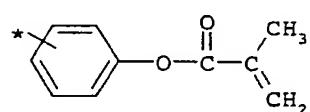
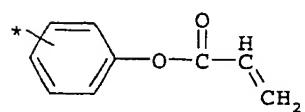


25

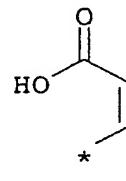
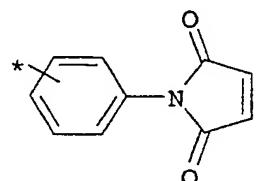
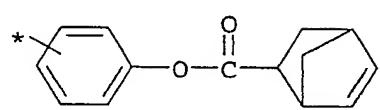


30

35

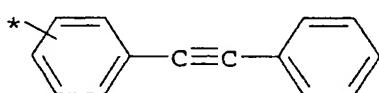
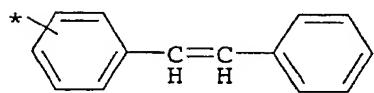


40



45

50



55

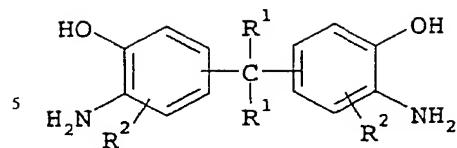
und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n, m, p, x, y und w die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

[0014] Bevorzugt ist R<sup>1</sup> ein Trifluormethylrest.

[0015] Die Poly-o-hydroxyamide der Formel I lassen sich durch Polykondensation von Di-o-hydroxyaminen mit geeigneten Dicarbonsäuren herstellen. Gegenstand der Erfindung ist daher weiter ein Verfahren zur Herstellung von Poly-o-hydroxyamiden der Formel I, wobei ein Bisaminophenol der Formel III:

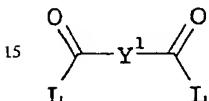
60

65



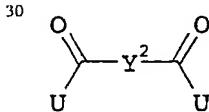
FORMEL III

10 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweisen,  
umgesetzt wird mit einem aktivierten Dicarbonsäurederivat der Formel IV:



FORMEL IV

20 wobei L für eine aktivierende Gruppe steht und Y<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweist.  
[0016] Als aktivierende Gruppe L können übliche aktivierte Gruppen verwendet werden. So können zum Beispiel Säurechloride verwendet werden. Ferner kann die Umsetzung der Dicarbonsäure mit einem Bis-o-aminophenol in Gegenwart einer carbonsäureaktivierenden Verbindung, wie zum Beispiel Carbonyldiimidazol, Dicyclohexylcarbodiimid oder  
25 Hydroxybenzotriazol erfolgen. Im Prinzip eignen sich alle Reagentien, die das bei der Reaktion entstandene Wasser an sich binden.  
[0017] Neben der durch die Formel IV dargestellten Dicarbonsäure können noch weitere Dicarbonsäuren als Comonomere verwendet werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung in Gegenwart eines aktivierenden Dicarbonsäurederivates der Formel V durchgeführt werden:



35 FORMEL V

wobei U für eine aktivierende Gruppe steht und Y<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweist. Als aktivierende Gruppe eignen sich beispielsweise die oben für L angegebenen Gruppen. Die Polymerisation kann in der Weise durchgeführt werden, dass die Verbindungen der Formeln III, IV und V gleichzeitig in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Die Verteilung der von den Dicarbonsäuren der Formel IV und V abgeleiteten Wiederholungseinheiten im Polymer ist dann statistisch. Die Polymerisation kann aber auch in Form einer Blockpolymerisation durchgeführt werden. Dazu wird zunächst ein Polymer aus den Verbindungen der Formeln III und IV hergestellt. Nach Herstellung des Polymers wird dann das Dicarbonsäurederivat der Formel V und gegebenenfalls weiteres Bis-o-aminophenol der Formel III zugegeben. Nach Abschluss der Polymerisation werden an den Enden des Polymers an den freien Aminogruppen Endgruppen X angeknüpft. Die Reagenzien leiten sich von den Strukturen der oben gezeigten Gruppe X ab, wobei jeweils ein aktiviertes Carbonsäurederivat verwendet wird, beispielsweise ein Säurechlorid.  
[0018] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base durchgeführt, durch welche freiwerdende Säuren neutralisiert wird.  
[0019] Als Base eignen sich beispielsweise Pyridin, Triethylamin, Diazabicyclooctan oder Polyvinylpyridin. Prinzipiell können aber auch andere Basen zur Neutralisation der Säure verwendet werden. Insbesondere werden solche Basen bevorzugt, die in für die Synthese verwendeten Lösungsmittel, z. B. N-Methylpyrrolidon, und in Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen gut löslich sind, oder solche, die im Lösungsmittel vollkommen unlöslich sind, wie zum Beispiel vernetztes Polyvinylpyridin.  
[0020] Für die Synthese des Polymers eignen sich als Lösungsmittel zum Beispiel  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid. Jedoch kann an sich jedes Lösungsmittel verwendet werden, in dem die Ausgangskomponenten gut löslich sind.  
[0021] Wie bereits oben beschrieben, können die Poly-o-hydroxyamide der Formel I durch Erhitzen zyklisiert werden. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen der Formel II, wobei  
60 Poly-o-hydroxyamide der Formel I erhitzt werden. Die Zyklisierung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 500°C durchgeführt.  
[0022] Das erfundungsgemäße Polybenzoxazol besitzt eine niedrige Dielektrizitätskonstante von  $k \leq 2,6$ . Es haftet sehr gut an den für die Chiptechnologie relevanten Oberflächen, wie Silizium, Siliziumcarbid, Siliziumcarbonitrid, Siliziumnitrid, Siliziumoxid, Titan, Tantal, Titannitrid, Tantalnitrid oder Siliziumoxynitrid. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein elektronisches Bauteil, welches das oben beschriebene Polybenzoxazol der Formel II als Dielektrikum enthält.  
[0023] Die erfundungsgemäßen Dielektrika eignen sich hervorragend für die Kupfer-Damascene-Technik. Während des Schleifprozesses treten keine nachteiligen Effekte wie Ablösungen, Riss- oder Blasenbildungen auf. Gegenstand der

# DE 101 47 927 C 1

Erfahrung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils, wobei eine Lösung eines Poly-o-hydroxyamids der Formel I in einem Lösungsmittel hergestellt wird. Die Lösung wird auf ein Substrat aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft, so dass ein Film erhalten wird. Der Film wird erhitzt, um das Poly-o-hydroxyamid zu zyklisieren. Der Film wird dann strukturiert, um eine Resiststruktur zu erhalten, welche Gräben aufweist. Auf der Resiststruktur wird ein leitendes Material abgeschieden, so dass die Gräben mit dem leitenden Material ausgefüllt sind. Abschließend wird überschüssiges leitendes Material entfernt.

5

[0024] Zum Strukturieren des Films können beispielsweise lithografische Verfahren verwendet werden, wobei eine ätzresistente Maske auf dem Film erzeugt wird. Die Struktur der Maske wird anschließend durch Ätzen in den Film aus dem erfundungsgemäßen Polybenzoxazol übertragen. Als leitendes Material wird vorzugsweise Kupfer verwendet. Zwischen Dielektrikum und leitendem Material kann eine Barriere vorgesehen werden. Als Material für die Barriere eignen sich beispielsweise die bereits oben genannten Materialien. Die Entfernung von überschüssigem leitendem Material erfolgt beispielsweise durch chemisch-mechanisches Polieren.

10

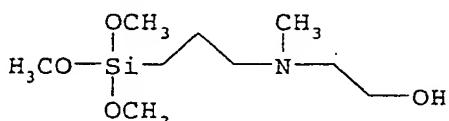
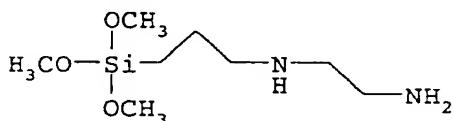
[0025] Weiter betrifft die Erfahrung ein Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils, wobei zunächst eine Lösung eines oben beschriebenen Poly-o-hydroxyamids in einem Lösungsmittel hergestellt wird. Die Lösung wird anschließend auf ein Substrat aufgebracht, welches auf seiner Oberfläche bereits metallische Strukturen aufweist, zwischen denen Gräben angeordnet sind. Derartige Strukturen sind beispielsweise Leiterbahnen. Das Lösungsmittel wird verdampft, sodass die Gräben mit dem Poly-o-hydroxyamid ausgefüllt sind. Zuletzt wird das Substrat erhitzt, um das Poly-o-hydroxyamid zum Polybenzoxazol zu zyklisieren.

15

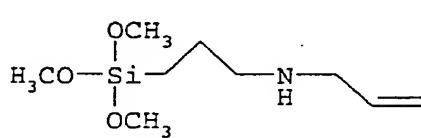
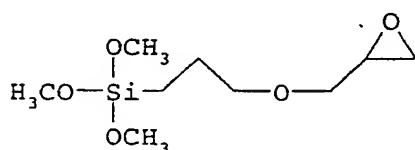
[0026] Die Haftung der Polyhydroxyamide auf in der Mikroelektronik relevanten Oberflächen wie z. B. Silicium, Siliciumoxid, Siliciumnitrid, Tantalnitrid, Glas oder Quarz kann durch die Zugabe von Haftvermittlern verbessert werden.

20

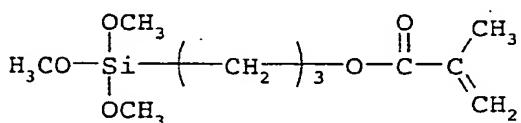
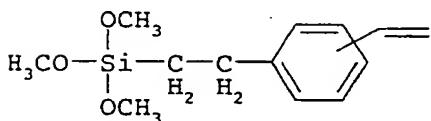
[0027] Als Haftvermittler können z. B. folgende Verbindungen verwendet werden:



25



30



35

[0028] Die Erfahrung wird anhand von Beispielen und einer beigefügten Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen die Figuren der Zeichnung:

45

[0029] Fig. 1 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs durch einen Wafer, wobei die Querschnittsflächen von durch ein Dielektrikum getrennten Leiterbahnen gezeigt sind;

50

[0030] Fig. 2(a) eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante sowie (b) eine Abbildung der verwendeten Schattenmaske;

[0031] Fig. 3 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Al-Leiterbahnen, deren Zwischenräume mit dem erfundungsgemäßen Polyhydroxyamid gefüllt wurden;

55

[0032] Fig. 4 eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Dual-Damascene-Struktur.

[0033] Für die Herstellung der erfundungsgemäßen Polyhydroxyamide werden die folgenden Verbindungen verwendet:

55

60

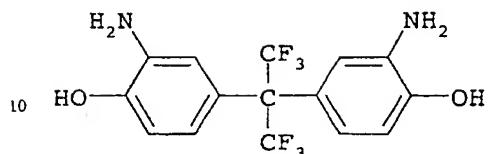
65

DE 101 47 927 C 1

Bisaminophenole

Bisaminophenol 1

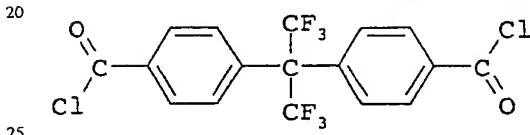
5 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropan



Dicarbonsäurechloride

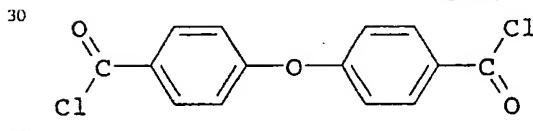
Dicarbonsäurechlorid 1

20 2,2-Bis-(4-chlorocarbonyl)phenylhexafluoropropan



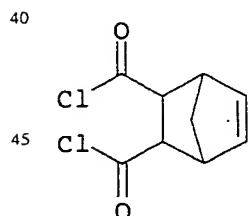
Dicarbonsäurechlorid 2

30 Diphenylether-4,4'-dicarbonsäurechlorid



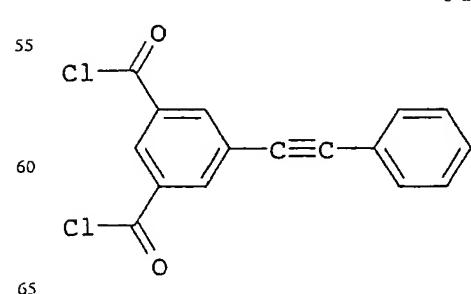
Dicarbonsäurechlorid 3

40 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuredichlorid



50 Dicarbonsäurechlorid 4

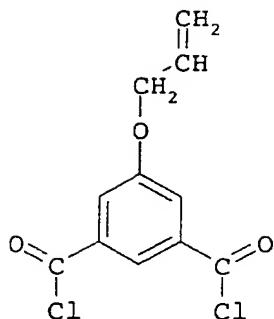
55 5-Phenylethynyl-isophthalsäurechlorid



DE 101 47 927 C 1

Dicarbonsäurechlorid 5

5-Allyloxy-isophthalsäuredichlorid

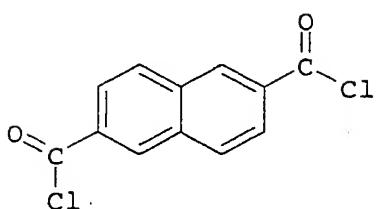


5

10

15

Dicarbonsäurechlorid 6  
2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid



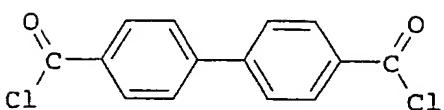
20

25

30

Dicarbonsäurechlorid 7

4,4'-Biphenyldicarbonsäuredichlorid

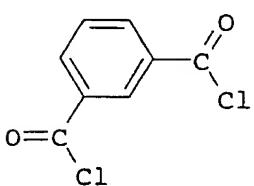


35

40

Dicarbonsäurechlorid 8

Terephthalsäuredichlorid



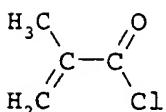
45

50

Reagentien für endständige Gruppen (Endcaps)

Endcap 1

Methacrylsäurechlorid



55

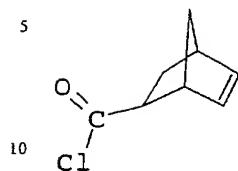
60

65

DE 101 47 927 C 1

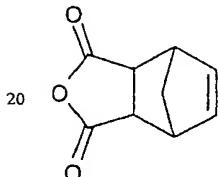
Endcap 2

5-Norbornen-2-carbonsäurechlorid



Endcap 3

5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid



Beispiel 1

Polyhydroxyamid 1

30 [0034] 190,44 g (0,52 mol) Bisaminophenol 1 werden in 720 ml dest. N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 169,4 g (0,395 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 29,16 g (0,0988 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 in 960 ml dest. γ-Butyrolacton (γ-BL) zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 9,36 g (0,052 mol) Endcap 3 gelöst in 120 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 91,2 ml (1,0868 mol) Pyridin gelöst in 100 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.  
 [0035] Zur Isolierung des Polymers wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat in ein Gemisch aus 2 l vollentsalztem (VE) Wasser und 400 ml Methanol unter Rühren eingetropft, wobei während des Eintropfens noch weitere 5 l VE Wasser zugegeben werden. Das ausgefällte Polymer wird abgesaugt und mit 3 l kaltem VE Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen wird das Polymer zweimal 1 Stunde bei Raumtemperatur in je 3 l einer 3%-igen Ammoniaklösung gerührt und anschließend abgesaugt. Das Polymer wird mit VE Wasser neutral gewaschen, abfiltriert und 72 Stunden bei 50°C/10 mbar getrocknet.  
 [0036] Das auf diese Weise hergestellte Polyhydroxyamid ist in Lösungsmitteln wie NMP, γ-BL, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Diethylenglykolmonomethylether gut löslich.

45

Beispiel 2

Polyhydroxyamid 2

50 [0037] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 25,05 g (0,005836 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 1,42 g (0,006485 mol) Dicarbonsäurechlorid 3 in 150 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 0,71 g (0,006826 mol) Endcap 1 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.  
 [0038] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 2 erfolgte analog Beispiel 1.

Beispiel 3

60

Polyhydroxyamid 3

[0039] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 7,83 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 4 in 150 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

# DE 101 47 927 C 1

den gerührt.

[0040] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 3 erfolgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 4

5

### Polyhydroxyamid 4

[0041] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 6,69 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 in 150 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C Berührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,06 g (0,006826 mol) Endcap 2 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0042] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 4 erfolgte analog Beispiel 1.

10  
15

## Beispiel 5

20

### Polyhydroxyamid 5

[0043] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 6,69 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C Gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C Und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0044] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 5 erfolgte analog Beispiel 1.

25  
30

## Beispiel 6

### Polyhydroxyamid 6

[0045] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 6,56 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 6 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0046] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 6 erfolgte analog Beispiel 1.

35  
40

## Beispiel 7

45

### Polyhydroxyamid 7

50

[0047] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 7,24 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 7 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C Gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0048] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 7 erfolgte analog Beispiel 1.

55

## Beispiel 8

60

### Polyhydroxyamid 8

65

[0049] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 5,266 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 8 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C

# DE 101 47 927 C 1

wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0050] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 8 erfolgte analog Beispiel 1.

## 5 Beispiel 9

### Polyhydroxyamid 9

[0051] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 22,26 g (0,05187 mol) Dicarbonsäurechlorid 1, 1,91 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 und 1,97 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 4 in 150 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0052] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 9 erfolgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 10

### Polyhydroxyamid 10

[0053] 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Röhren eine Lösung von 22,26 g (0,05187 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 1,91 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 in 120 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 1,67 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

[0054] Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 10 erfolgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 11

### Bestimmung der Thermostabilitäten

[0055] Alle der dargestellten Polyhydroxyamide zeigen thermische Stabilitäten von > 500°C nach TGA-Untersuchungen (Gerät: STA 1500 der Firma Rheometric Scientific, Aufheizrate: 5 K/min, Schutzgas: Argon). Der isotherme Massverlust pro Stunde (bei 400°C) beträgt < 0,5%.

[0056] Damit erfüllen die dargestellten Polyhydroxyamide die Anforderungen für die eingangs angegebenen Applikationen.

## Beispiel 12

### Herstellung von Polymerlösungen

[0057] 30 g der in den Beispielen 1 bis 10 dargestellten Polyhydroxyamide werden in 70 g dest. NMP (VLSI-Selectipur<sup>®</sup>) oder dest.  $\gamma$ -BL (VLSI-Selectipur<sup>®</sup>) gelöst. Der Lösevorgang erfolgt zweckmäßig auf einer Rüttelapparatur bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Lösung durch einen 0,2  $\mu$ m Filter in ein gereinigtes, partikelfreies Probenglas druckfiltriert. Die Viskosität der Polymerlösung kann durch Variation der gelösten Masse an Polyhydroxyamid verändert werden.

## Beispiel 13

### Verbesserung der Haftung durch Haftvermittlerlösungen

[0058] 0,5 g Haftvermittler (z. B. N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan) werden in ein gereinigtes, partikelfreies Probenglas bei Raumtemperatur in 95 g Methanol, Ethanol oder Isopropanol (VLSI-Selectipur<sup>®</sup>) und 5 g VE Wasser gelöst. Nach 24 h stehen bei Raumtemperatur ist die Haftvermittlerlösung einsatzbereit. Diese Lösung ist maximal 3 Wochen verwendbar.

[0059] Der Haftvermittler soll eine monomolekulare Schicht auf der zu beschichtenden Oberfläche ergeben. Der Haftvermittler kann zweckmäßigerverweise durch Schleudertechnik aufgetragen werden. Dazu wird die Haftvermittlerlösung über ein 0,2  $\mu$ m Vorfilter auf die zu klebende Fläche aufgetragen und 30 s bei 5000 U/min geschleudert. Anschließend erfolgt ein Trocknungsschritt 60 s bei 100°C.

# DE 101 47 927 C 1

## Beispiel 14

### Auftragen eines Polyhydroxyamids durch Schleuderverfahren und Zyklisierung zum Polybenzoxazol

[0060] Ein prozessierter Siliziumwafer, der Stege und Gräben bis zu einer Minimaldimension von jeweils ca. 150 nm hat, wird, wie im Beispiel 13 beschrieben, mit dem Haftvermittler beschichtet. Danach wird die filtrierte Lösung des Polyhydroxyamids, das entsprechend Beispiel 1 synthetisiert wurde, mittels einer Spritze auf den Wafer aufgetragen und mit einer Schleuder gleichmäßig verteilt. Die Schleuderumdrehungszahl beträgt dabei 3000 U/min. Anschließend wird das Polymer auf einer Heizplatte für 2 min bei 120°C erhitzt.

5

10

## Beispiel 15

### Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Titanitrid-Schicht

[0061] Ein 4" Siliziumwafer wird mit einer 50 nm dicken Titanitridschicht besputtiert. Auf diesen Wafer wird die in Beispiel 12 erhaltene Lösung aufgeschleudert. 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte werden 10 Siliziumchips der Größe 4 × 4 mm<sup>2</sup>, die ebenfalls auf der Oberfläche mit 50 nm Titanitrid besputtiert wurden, auf den Polyhydroxyamid-Film mit einer Kraft von 2 N angedrückt. Anschließend wird dieser Stapel 1 Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird ein Haftungstest mittels eines Schertesters, Dage Serie 400, durchgeführt. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Chips benötigt wurde, liegt bei 16,37 N/mm<sup>2</sup>.

15

20

## Beispiel 16

### Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Tantalnitrid-Schicht

25

[0062] Der Versuch wird genauso durchgeführt, wie in Beispiel 15 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche des Wafers und der Chips nicht aus Titanitrid sondern aus Tantalnitrid bestand. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Chips benötigt wird, liegt bei 16,41 N/mm<sup>2</sup>.

30

## Beispiel 17

### Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Siliziumscheibe

[0063] Der Versuch wird genauso durchgeführt wie in Beispiel 15 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche des Wafers und der Chips nicht aus Tantalnitrid sondern aus Silizium bestand. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Si-Chips benötigt wird, liegt bei 17,04 N/mm<sup>2</sup>.

35

## Beispiel 18

40

### Vergleichsbeispiel Haftung

[0064] Es wird analog Beispiel 1 von US 5,077,378 ein Polyhydroxyamid hergestellt und wie im Beispiel 12 beschrieben eine Lösung in NMP hergestellt. Die Haftung wird auf die gleiche Weise bestimmt, wie in den Beispielen 15 und 17 beschrieben. Es werden die folgenden Mittelwerte gemessen:

45

Oberfläche Titanitrid: 14,71 N/mm<sup>2</sup>

Oberfläche Tantalnitrid: 15,69 N/mm<sup>2</sup>

Oberfläche Silizium: 15,21 N/mm<sup>2</sup>

## Beispiel 19

50

### Bestimmung der chemischen Stabilität

[0065] Auf ein 4" Siliziumwafer wird das Polyhydroxyamid 1 aus 30%-iger Lösung (Lösungsmittel NMP) aufgeschleudert, 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte wird der Wafer 1 Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der beschichtete Wafer 5 Stunden in NMP auf 80°C erhitzt. Anschließend wird der Wafer 60 min bei 200°C in Vakuum getrocknet und die Masseabnahme bestimmt. Die Masseabnahme beträgt: 0,6%.

55

## Beispiel 20

60

### Bestimmung der Wasseraufnahme

[0066] Auf ein 4" Siliziumwafer mit bekannter Masse wird das Polyhydroxyamid 1 aus 30%-iger Lösung (Lösungsmittel NMP) aufgeschleudert, 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte wird der Wafer 1 Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Mittels einer Analysenwaage AT261 Delta Range wird die Masse an Polybenzoxazol ermittelt.

65

[0067] Anschließend wird der beschichtete Wafer 10 Stunden bei 80°C in Wasser gelagert. Nach dem Abblasen des

# DE 101 47 927 C 1

Wassers wird erneut das Gewicht bestimmt. Aus der Masse-differenz wird die prozentuale Wasseraufnahme bezogen auf die Masse an Polybenzoxazol berechnet. Ermittelte Wasseraufnahme: 0,5%.

## Beispiel 21

5

### Vergleichsbeispiel Wasseraufnahme

[0068] Als Vergleich wird ein 4" Siliziumwafer wie in Beispiel 20 beschrieben mit einem Polyhydroxyamid beschichtet, das analog Beispiel 1 von US 5,077,378 hergestellt worden war. Es wird eine Wasseraufnahme von 2,2% gemessen.  
10

## Beispiel 22

### Damascene-Struktur

15 [0069] Das Polyhydroxyamid 1 wird in  $\gamma$ -Butyrolacton gelöst (20%-ige Lösung) und die Lösung über eine Membran mit 0,2  $\mu\text{m}$ -Poren druckfiltriert. Die Lösung wird auf ein Silizium-Substrat mit 2500 rpm, 25 s aufgeschleudert, die Schicht 2 min bei 100°C und anschließend 2 min bei 140°C auf einer Hotplate getrocknet. Zum Aushärten des Polyhydroxyamids wird der Wafer für 1 Stunde unter Stickstoff auf 400°C erhitzt, wobei die Umwandlung in das entsprechende Polybenzoxazol erfolgt. Auf diese ca. 700 nm dicke PBO-Schicht wird in einer PECVD-Anlage (Novellus Concept 1)  
20 eine 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht als Hardmask abgeschieden. Diese Hardmask wird mittels Standardlithografie- und Ätztechniken strukturiert. Über die strukturierte Hardmask wird anschließend die PBO-Schicht in einer RIE-Anlage (Lam XL) im Sauerstoffplasma strukturiert. Nach Abscheiden einer TiN-Barriere, 10 nm in einer AMAT Endura 5500 und Aufbringen einer dünnen Haft- und Startschicht (500 nm Ti und 100 nm Cu) werden die Strukturen galvanisch mit Kupfer gefüllt (Novellus SABRE System). Das überstehende Kupfer wird anschließend in einem CMP-Prozess zurückgeschliffen. Die entstandenen sind Strukturen homogen, blasen- und rissfrei und zeigen keinerlei Haftungsprobleme. Fig. 1  
25 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs durch die im Beispiel hergestellte Struktur. Auf dem Siliziumsubstrat 1 sind Leiterbahnen 2 aus Kupfer angeordnet. Der Zwischenraum zwischen benachbarten Leiterbahnen 2 ist mit Polybenzoxazol 3 ausgefüllt, das eine gleichmäßige Struktur aufweist, also homogen und frei von Rissen und Blasen ist.  
30

## Beispiel 23

### Damascene-Struktur 2

35 [0070] Beispiel 22 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Polyhydroxyamid 2 verwendet wird. Auch hier enthält man haftfeste, blasen- und rissfreie Strukturen.

## Beispiel 24

40

### Damascene-Struktur 3

[0071] Beispiel 22 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Polyhydroxyamid 3, gelöst in NMP, verwendet wird. Auch hier enthält man haftfeste, blasen- und rissfreie Strukturen.

## Beispiel 25

45

[0072] Beispiel 22 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Polyhydroxyamid 5, gelöst in NMP, verwendet wird. Auch hier enthält man haftfeste, blasen- und rissfreie Strukturen.

## Beispiel 26

50

### Damascene-Struktur 3

[0073] Beispiel 22 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Material aus EP 0 264 678 B1, 55 Beispiel 1, verwendet wird. Hier zeigen die Strukturen nach einer solchen Prozessfolge Risse und Haftungsprobleme.

## Beispiel 27

60

### Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

[0074] Die Dielektrizitätskonstante wird nach dem in Fig. 2a gezeigten Schema gemessen. Dazu wird das Polyhydroxyamid 2 in NMP gelöst (25%-ige Lösung) und die Lösung über eine Membran mit 0,2  $\mu\text{m}$  Poren Druckfiltriert. Diese Lösung wird auf ein Substrat 4, auf dem sich bereits eine 600 nm dicke Ti-Schicht 5 befindet, aufgeschleudert. Die Schicht 6 wird bei 100°C und 140°C je 2 min auf einer Hotplate und anschließend für 1 Stunde bei 400°C unter Schutzgas getempert. Auf diese Schicht 6 werden anschließend über eine in Fig. 2b dargestellte Schattenmaske Ti-Elektroden 7 aufgesputtert. Die Schattenmaske weist Öffnungen 8 auf, welche der Position der Ti-Elektroden 7 entsprechen. Die Dielektrizitätskonstante wird mit einem Impedanzspektrometer 9 bestimmt und beträgt im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz 2,5.

# DE 101 47 927 C 1

## Beispiel 28

### Vergleichsbeispiel Dielektrizitätskonstante

[0075] Beispiel 27 wird wiederholt, wobei der Versuch jedoch mit einem Polyhydroxyamid, hergestellt analog Beispiel 1 von US 5,077,378 durchgeführt wird. Es wird im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz eine Dielektrizitätskonstante von 3,1 gemessen. 5

## Beispiel 29

### Füllen von engen Gräben

[0076] Das Polyhydroxyamid 1 wird in NMP gelöst (20 Gew.-%ige Lösung) und die Lösung über eine Membran mit 0,2 µm Poren druckfiltriert. Diese Lösung wird auf ein Substrat aufgeschleudert, auf dem sich bereits metallische Strukturen befinden. Nach Aufschleudern der Lösung wird die Schicht je 2 min bei 100°C, 140°C und 200°C auf einer Hotplate getrocknet und anschließend 1 Stunde bei 400°C unter Stickstoff getempert. Die Metallstrukturen, die teilweise ein Aspektverhältnis über 4 haben, wobei der Abstand zwischen den Strukturen teilweise nur 120 nm beträgt, werden bei diesem Prozess elektrisch voneinander isoliert. Das PBO-Material füllt die Gräben defektfrei. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs senkrecht zu den Leiterbahnen ist in Fig. 3 dargestellt. Auf dem Substrat 10 sind metallische Strukturen 11 angeordnet. Die zwischen den Metallstrukturen 11 angeordneten Gräben 12 sind bis zu ihrem Grund vollständig mit dem Dielektrikum ausgefüllt. 15 20

## Beispiel 30

### Füllen von engen Gräben 2

[0077] Beispiel 29 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Polyhydroxyamid 7 verwendet wird. Auch hier werden die Gräben defektfrei gefüllt. 25

## Beispiel 31

### Füllen von engen Gräben 3

[0078] Beispiel 29 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxamids 1 das Polyhydroxyamid 9 verwendet wird. Auch hier werden die Gräben defektfrei gefüllt. 35

## Beispiel 32

### Dual Damascene Struktur

[0079] Die in diesem Beispiel hergestellte Struktur ist in Fig. 4 wiedergegeben. Das Polyhydroxyamid 4 wird in γ-Bu-tyrolacton gelöst (20%-ige Lösung) und die Lösung über eine Membran mit 0,2 µm-Poren druckfiltriert. Die Lösung wird auf ein Siliziumsubstrat 13 mit 2500 rpm, 25 s aufgeschleudert, die Schicht 2 min bei 100°C und anschließend 2 min bei 140°C auf einer Hotplate getrocknet. Durch den darauffolgenden Cure-Prozess, 1 Stunde bei 400°C unter Stickstoff, wird das Material in das entsprechende Polybenzoxazol umgewandelt. Auf diese ca. 700 nm dicke PBO-Schicht 14 wird anschließend eine 150 nm Siliziumoxid-Schicht 15 mittels einer PECVD-Anlage (Novellus Concept 1) als sog. Hardmask aufgebracht. Die Hardmask wird über einen Standardlithografie- und einen Plasmaätzprozess strukturiert und der Fotoresist entfernt. Auf die strukturierte Hardmask wird eine zweite Schicht 16 aus dem Polyhydroxyamid 4 aufgetragen. Die 20%-ige Lösung des Materials wird bei 3000 rpm aufgeschleudert, je 2 min bei 100°C und 140°C getrocknet und 1 Stunde bei 400°C getempert. Auf die zweite PBO-Schicht 16 wird eine 150 nm dicke Siliziumdioxidschicht als Hardmask abgeschieden. Diese Schicht wird ebenfalls über eine Standardlithografie mit anschließendem Plasmaätzprozess strukturiert. Die beiden PBO-Schichten werden dann in einer RIE-Anlage (Lam XL) im Sauerstoffplasma über die SiO<sub>2</sub>-Masken strukturiert. Es entstehen im PBO vertikale Strukturen mit glatten Seitenwänden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Struktur ist in Fig. 4 dargestellt. Man erkennt, dass sowohl in der ersten PBO-Schicht 14, wie auch in der zweiten PBO-Schicht 16 Strukturen mit senkrechten Flanken 17, 18 erzeugt wurden. 40 45 50 55

## Beispiel 33

[0080] Beispiel 32 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxyamid 4 das Polyhydroxyamid 6 verwendet wird. Auch hier enthält man eine defektfreie Dual Damascene Struktur mit vertikalen und glatten Seitenwänden. 60

## Beispiel 34

[0081] Beispiel 32 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxyamid 4 das Polyhydroxyamid 8 verwendet wird. Auch hier enthält man eine defektfreie Dual Damascene Struktur mit vertikalen und glatten Seitenwänden. 65

DE 101 47 927 C 1

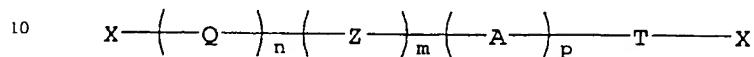
Beispiel 35

[0082] Beispiel 32 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polyhydroxyamid 4 das Polyhydroxyamid 10 verwendet wird. Auch hier enthält man eine defektfreie Dual Damascene Struktur mit vertikalen und glatten Seitenwänden.

5

Patentansprüche

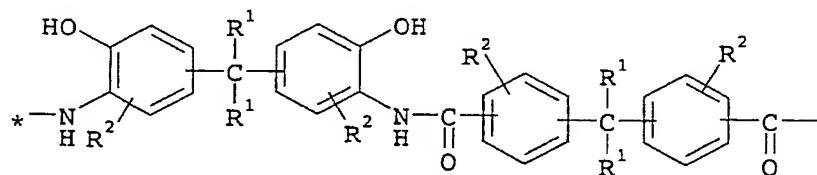
1. Poly-o-hydroxyamide der Formel I:



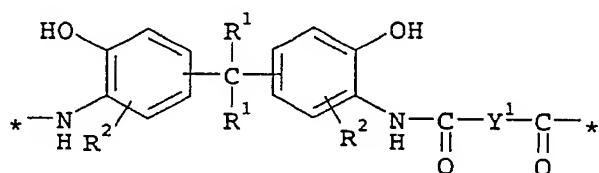
Formel I

15 wobei bedeutet:

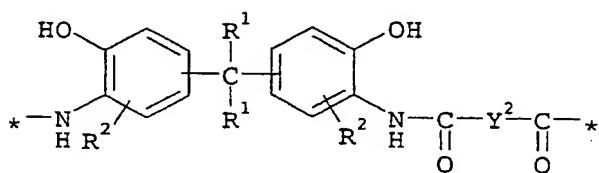
Q:



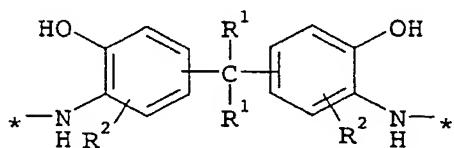
Z:



A:



T:

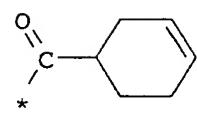
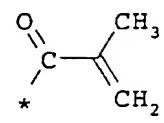
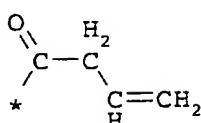
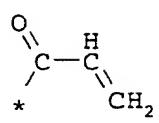


55 X: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

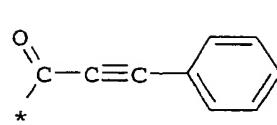
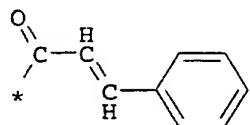
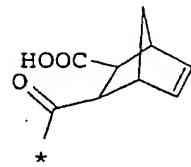
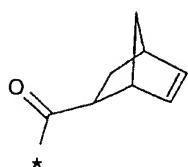
60

65

DE 101 47 927 C 1

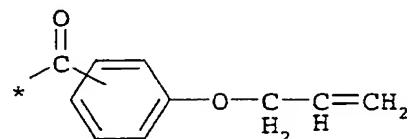
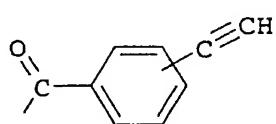
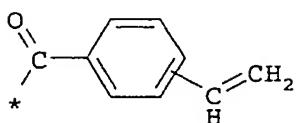


5



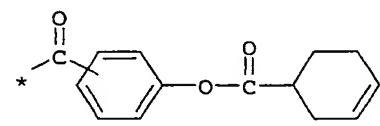
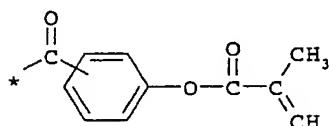
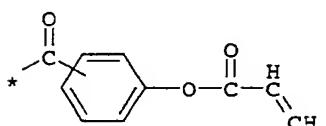
10

15



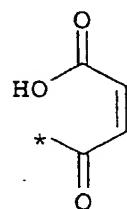
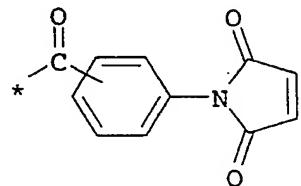
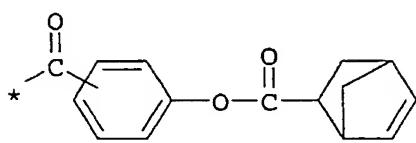
20

25



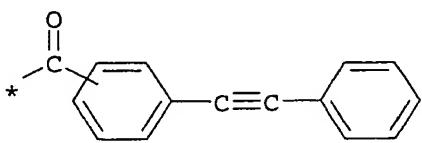
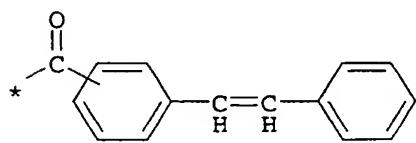
30

35



40

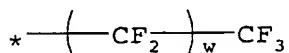
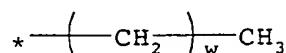
45



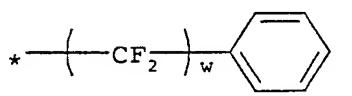
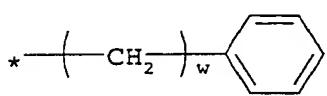
50

55

R<sup>1</sup> einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



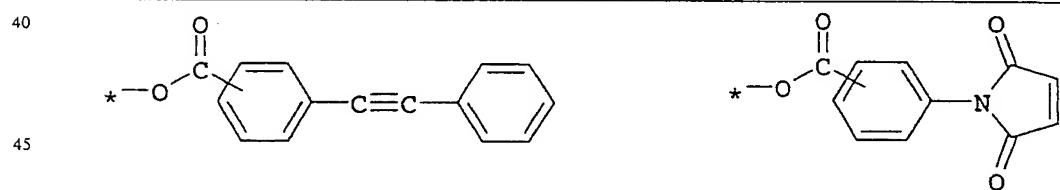
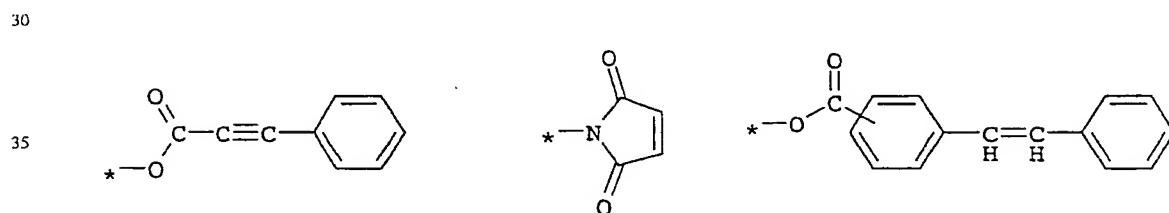
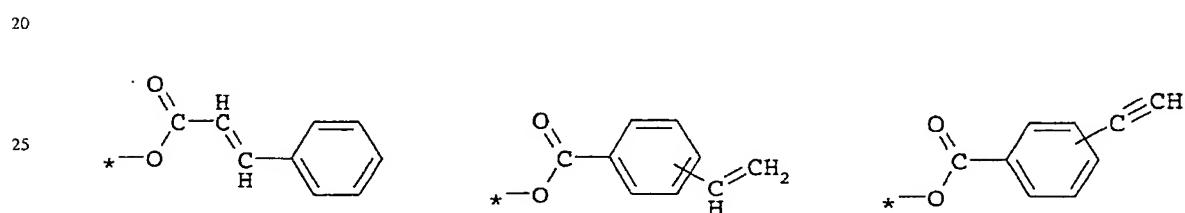
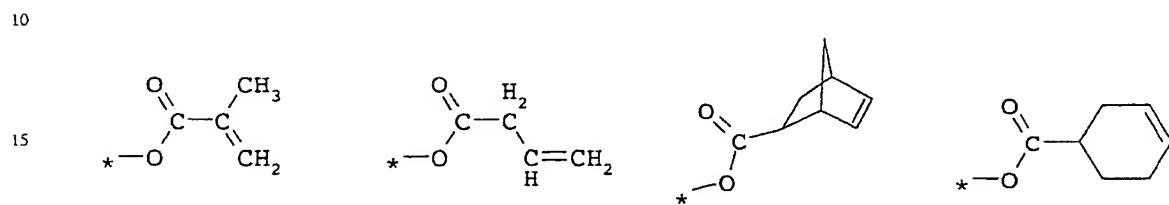
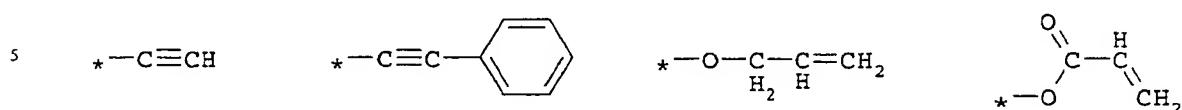
60



65

DE 101 47 927 C 1

R<sup>2</sup>: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus einem Wasserstoffatom, einem Trifluormethylrest, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



R<sup>3</sup>: ein Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen;

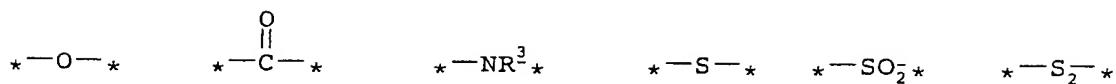
R<sup>4</sup>: einen zweibindigen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

50

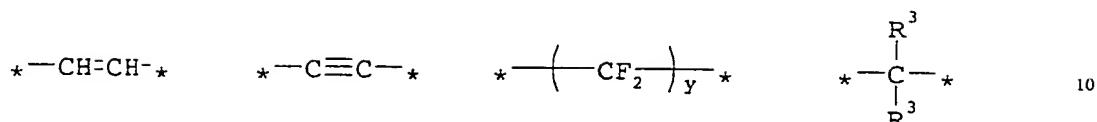
55

60

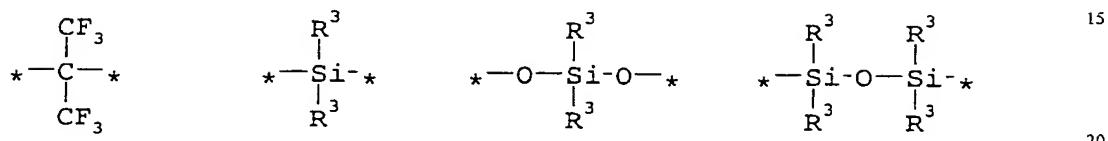
65



5

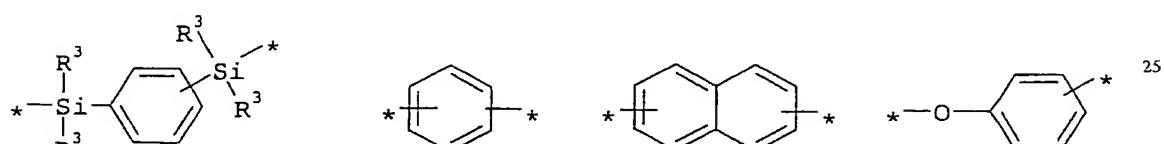


10



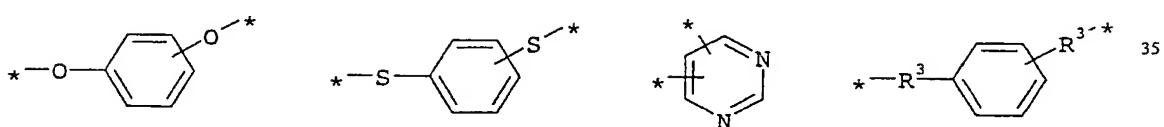
15

20

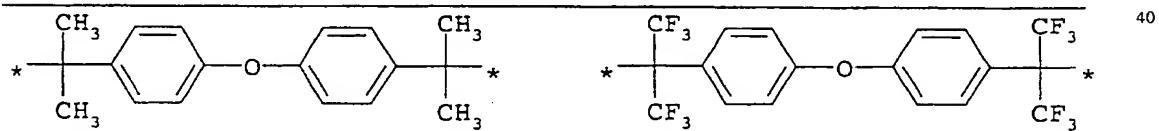


25

30



35



40

45

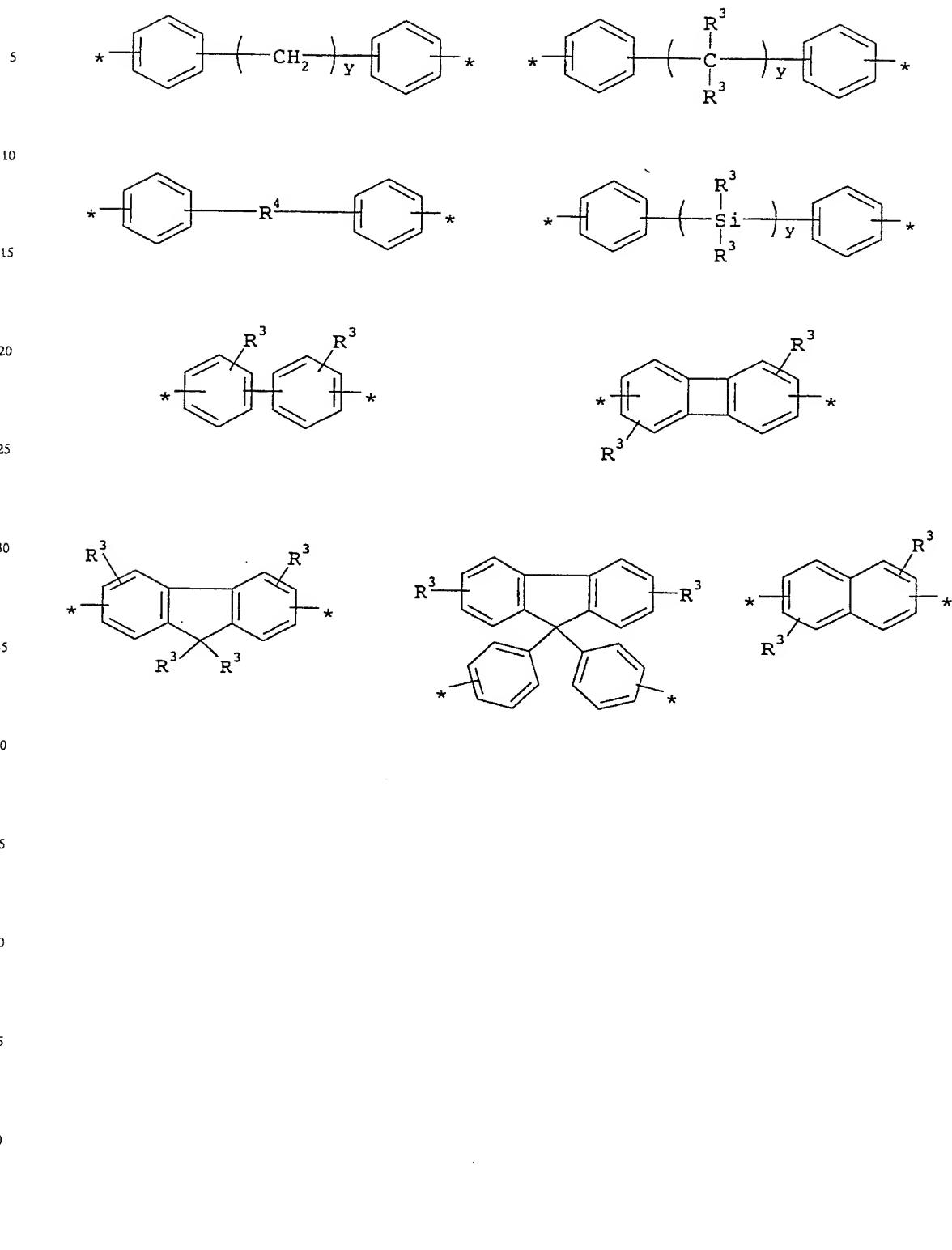
Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>: jeweils unabhängig voneinander einen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

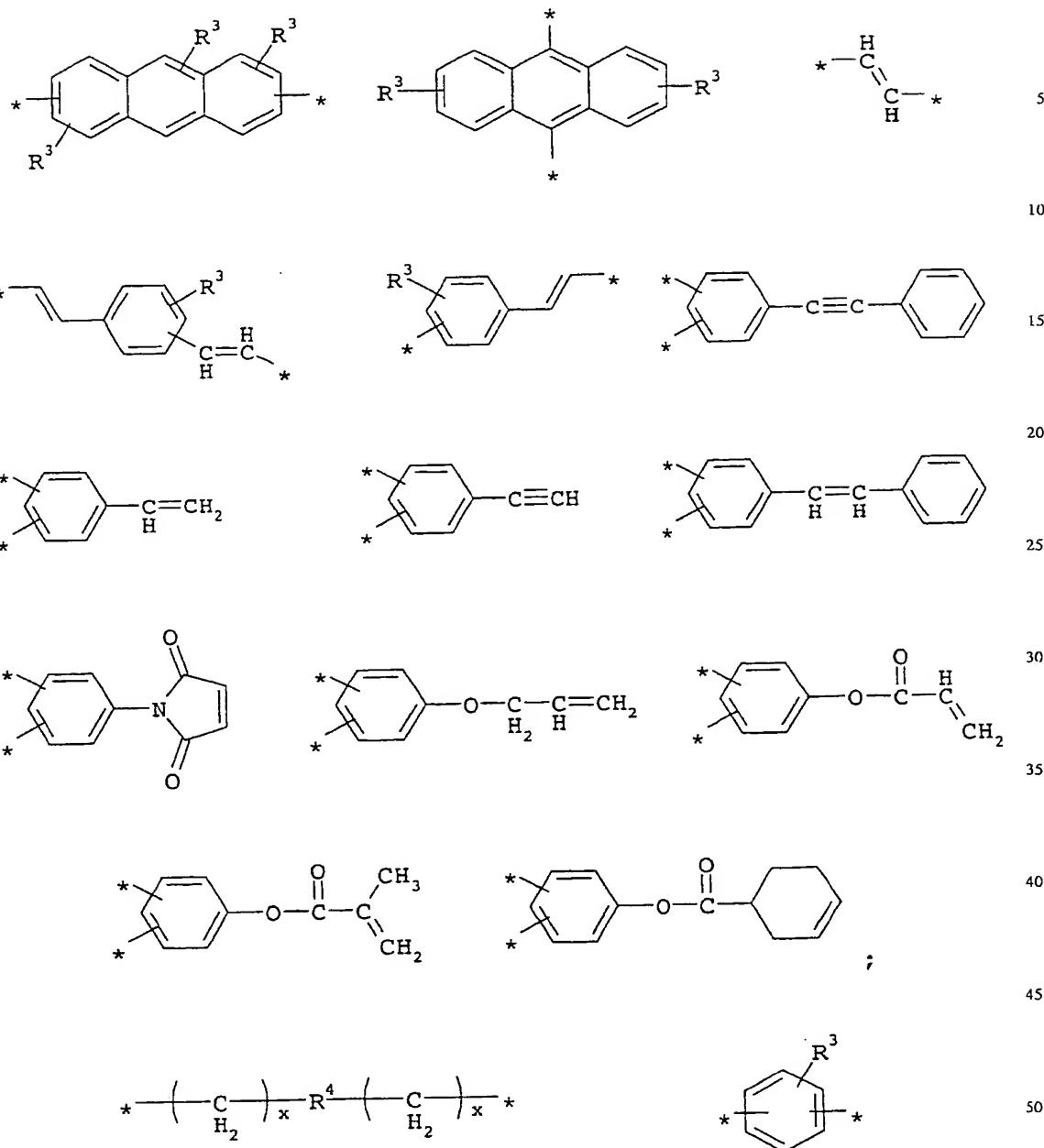
50

55

60

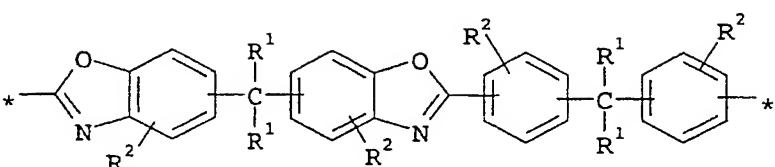
65



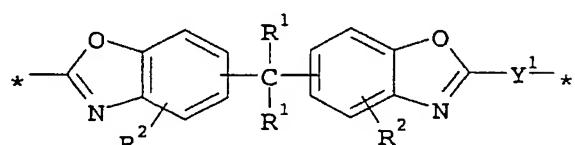


Formel II

wobei bedeutet:

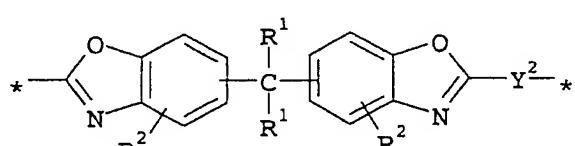


10      Z' :



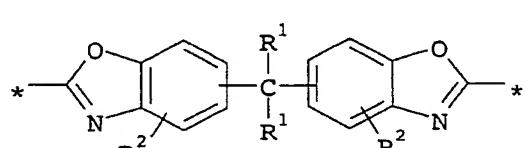
20

25      A' :



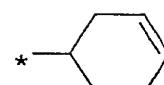
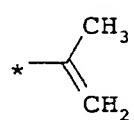
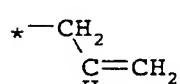
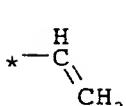
35

T' :

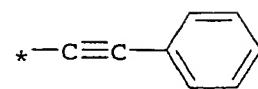
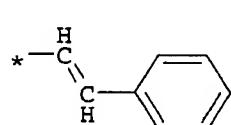
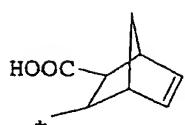
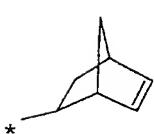


45

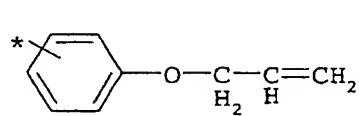
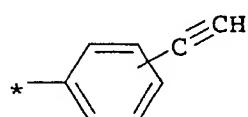
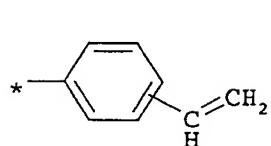
X' :

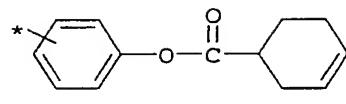
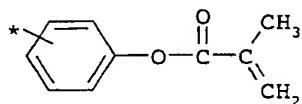
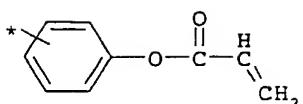


55

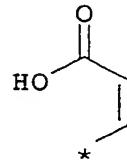
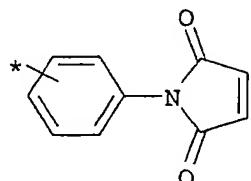
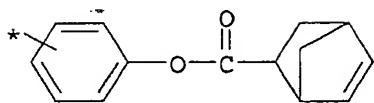


60



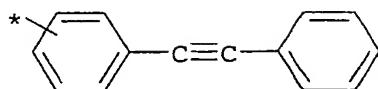
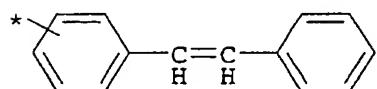


5



10

15



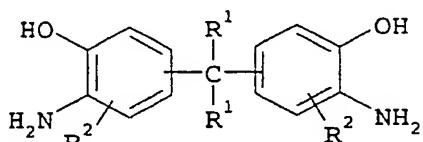
20

Und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n, m, p, x, y und w die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

4. Polybenzoxazol nach Anspruch 3, wobei R<sup>1</sup> ein Trifluormethylrest ist.

25

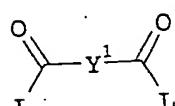
5. Verfahren zur Herstellung von Poly-o-hydroxyamiden nach Anspruch 1, wobei ein Bisarminophenol der Formel III:



30

### Formel III

in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen  
umgesetzt wird mit einem aktivierten Dicarbonsäurederivat der Formel IV:



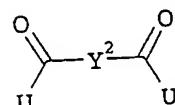
40

### Formel IV

wobei L für eine aktivierende Gruppe steht und Y<sup>1</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines aktivierten Dicarbonsäurederivates der Formel V durchgeführt wird:

50



55

### Formel V

wobei U für eine aktivierende Gruppe steht und Y<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

60

8. Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen nach Anspruch 2, wobei Poly-o-hydroxyamide nach Anspruch 1 erhitzt werden.

9. Elektronisches Bauteil, umfassend ein Dielektrikum, welches ein Polybenzoxazol nach Anspruch 3 enthält.

65

10. Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils nach Anspruch 9, wobei eine Lösung eines Poly-o-hydroxyamids nach Anspruch 1 in einem Lösungsmittel hergestellt wird, die Lösung auf ein Substrat aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft wird, sodass ein Film erhalten wird, der Film erhitzt wird um das Poly-o-hydroxyamid zu zyklisieren und der Film strukturiert wird um eine Resiststruktur zu erhalten, welche Gräben aufweist, auf der Resiststruktur ein leitendes Material abgeschieden wird, so dass die Gräben mit dem leitenden Material ausgefüllt sind, und überschüssiges leitendes Material entfernt wird.

# DE 101 47 927 C 1

11. Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils nach Anspruch 9, wobei eine Lösung eines Poly-o-hydroxyamids nach Anspruch 1 in einem Lösungsmittel hergestellt wird, die Lösung auf ein Substrat aufgebracht wird, welches auf seiner Oberfläche metallische Strukturen aufweist, zwischen denen Gräben angeordnet sind, das Lösungsmittel verdampft wird, sodass die Gräben mit dem Poly-o-hydroxyamid ausgefüllt sind, und das Substrat erhitzt wird, um das Poly-o-hydroxyamid zu zyklisieren.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

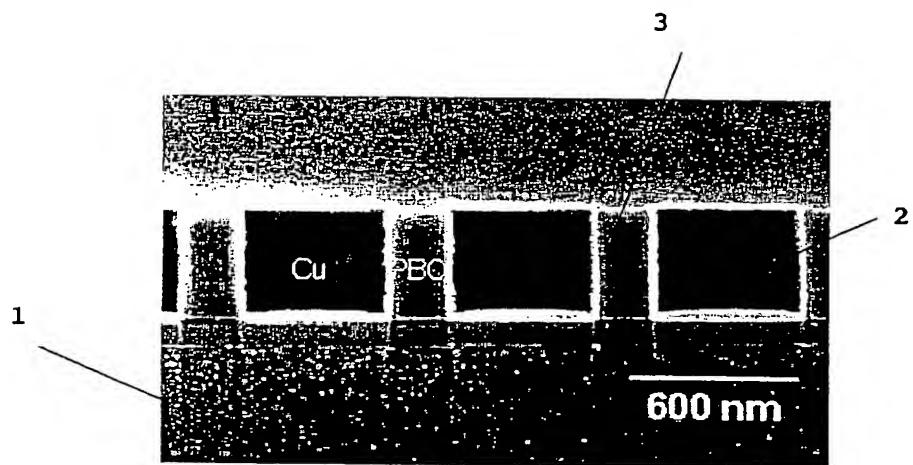
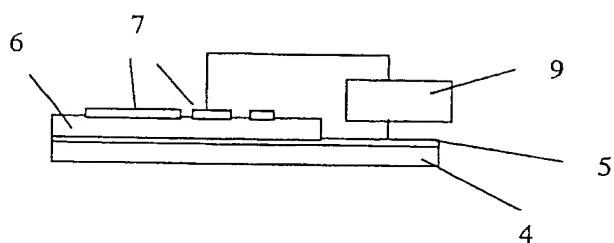
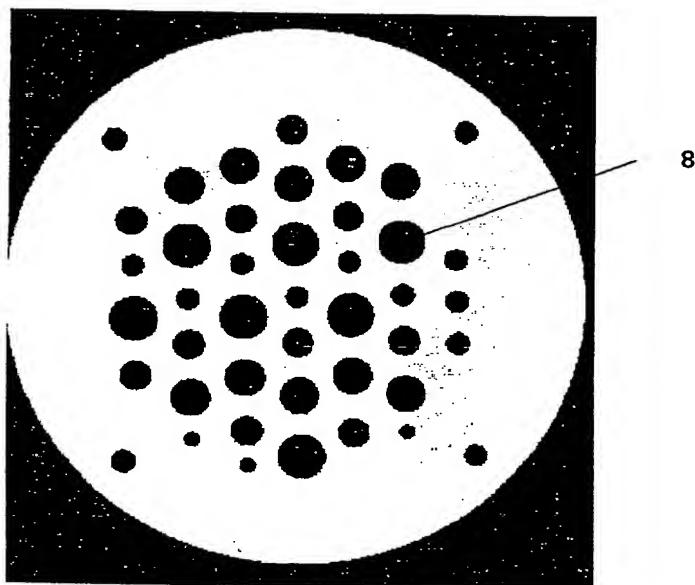


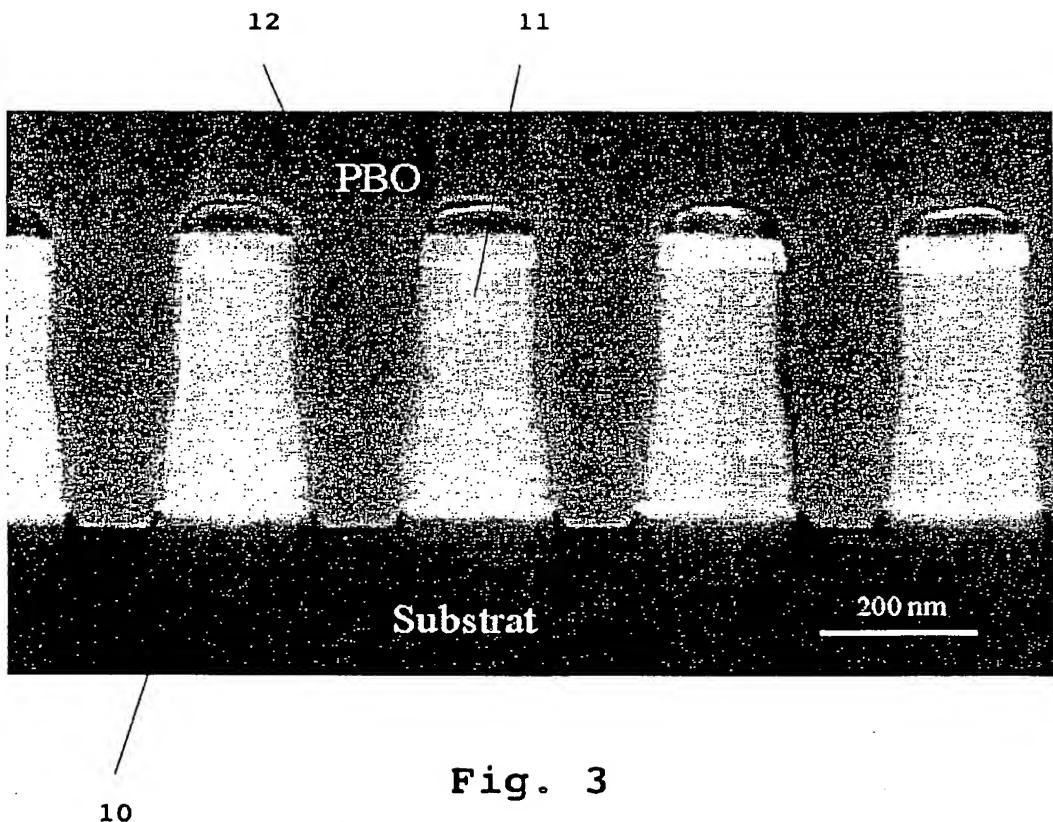
Fig. 1



**Fig. 2a**



**Fig. 2b**



10

Fig. 3

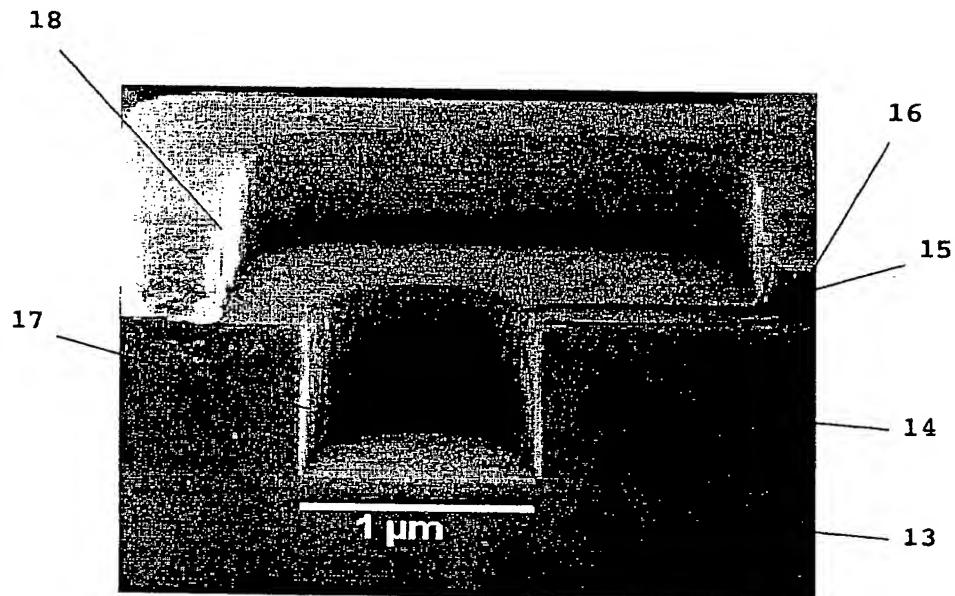


Fig. 4

DOCKET NO: MUH-12686  
SERIAL NO: 10/609,453  
APPLICANT: Sez et al.  
LERNER AND GREENBERG P.A.  
P.O. BOX 2480  
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
TEL. (954) 925-1100